

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-247807
(P2001-247807A)

(43) 公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51) Int.Cl.
C 0 9 D 11/18

識別記号

F I
C 0 9 D 11/18キーワード(参考)
4 J 0 8 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-249544(P2000-249544)

(22) 出願日 平成12年8月21日 (2000.8.21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-374187

(32) 優先日 平成11年12月28日 (1999.12.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108328

ゼブラ株式会社

東京都新宿区東五軒町2番9号

(72) 発明者 由井 達

東京都新宿区東五軒町2番9号 ゼブラ株式会社内

(72) 発明者 櫻井 直樹

東京都新宿区東五軒町2番9号 ゼブラ株式会社内

(74) 代理人 100072844

弁護士 萩原 亮一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶剤又は加熱による消色性組成物を利用した水性ボールペン用インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 着色剤が沈降することなく、十分な筆記線の濃度を確保でき、良好な消色性能を示すインキ組成物を提供する。

【解決手段】 ロイコ染料、顔色剤及び消色剤を含むマイクロカプセル又はロイコ染料、顔色剤、消色剤及び樹脂を含む微粉体と水とゲル化剤とを少なくとも含み、温度25℃における剪断速度150 s⁻¹時のインキ粘度が20~300 mPa・sで、非ニュートン粘性指数が0.10~0.65であり、有機溶剤及び/又は加熱により消色が可能であることを特徴とする水性ボールペン用インキ組成物、ただし該非ニュートン粘性指数は、 $\eta = k D^{n-1}$ (1>n>0)で示される粘性式中のnを示す〔式中ηは粘度 (Pa・s)、Dは剪断速度 (s⁻¹)、kは非ニュートン粘性係数を示す〕。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2001-247807

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロイコ染料、顔色剤及び消色剤を含むマイクロカプセル又はロイコ染料、顔色剤、消色剤及び樹脂を含む微粉体と水とゲル化剤とを少なくとも含み、温度25℃における剪断速度150 s⁻¹時のインキ粘度が20～300 mPa・sで、非ニュートン粘性指数が0.10～0.65であり、有機溶剤及び／又は加熱により消色が可能であることを特徴とする水性ボールペン用インキ組成物、ただし該非ニュートン粘性指数は、

$$\eta = kD^{n-1} \quad (1 > n > 0)$$

で示される粘性式中のnを示す〔式中ηは粘度(Pa・s)、Dは剪断速度(s⁻¹)、kは非ニュートン粘性係数を示す〕。

【請求項2】 顔色剤がヒドロキシアセトフェノン系、ヒドロキシベンゾフェノン系、没食子酸エステル系、ベンゼントリオール系、ベンゼンジオール系、ビスフェノール系、トリフェノール系及びクレゾール系からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載された水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項3】 消色剤が胆汁酸、胆汁酸エステル、ステロイド系化合物及びでんぷんからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1又は2に記載された水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項4】 マイクロカプセル又は微粉体の平均粒径が0.1～15 μmである請求項1～3のいずれかに記載された水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項5】 ロイコ染料と顔色剤のモル比が、1:1～1:3である請求項1～4のいずれかに記載された水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項6】 顔色剤と消色剤の質量比又はモル比が、1:5～1:20である請求項1～5のいずれかに記載された水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項7】 マイクロカプセル又は微粉体の配合量がインキ組成物質量に基づいて5～35%である請求項1～6のいずれかに記載された水性ボールペン用インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボールペン等の筆記具に使用され、筆記した後に、溶剤又は加熱により筆記線の消色が可能な水性ボールペン用インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、紙の大量消費が資源保護の観点から重大な問題となっている。再利用可能な資源を再利用しようという気運の高まりとともに、使用済み用紙の回収及び再生が積極的に進められているが、従来の筆記具で筆記された紙を再生するには、紙自体を再繊維化するため、或いは紙をすき直すために大量のエネルギーが必要である。かつ白色度の高い紙を得るために、インキの

2

漂白に多量の漂白剤と水を必要とするため、再生コストが高くなり、資源保護及び紙の再生の観点から大きな障害となっている。それは、従来のインキが、筆記線の永続性を高めるために、耐光性や耐熱性などを高めることにのみ重点を置いた開発が進められてきたため、紙を再生しようという観点からは、そのインキの化学的乃至物理的に高い安定性が、再生の障害となっている。そこで、消色可能なインキを用いた筆記具により、紙に筆記し、その筆記線を消色し、白紙状態に戻すことができるならば、その紙をそのまま再使用することや再利用することが可能となるので、実質的な紙の使用量を低減することができると思われる。

【0003】従来、紙資源保護の立場からプリンタや複写機によって印刷した紙を再生使用する目的で印刷後に消色可能なインキ組成物が提案された(特開平10-88048号公報)。すなわち、このインキ組成物は、呈色性化合物と顔色剤と消色剤とを含み、前記呈色性化合物と顔色剤とは相互作用して発色した状態にあり、前記消色剤は、インキ組成物の溶融又は溶剤による溶解時に、顔色剤と優先的に結合する性質を有するものである。該インキ組成物は必要に応じてマイクロカプセル化されていてもよい。このインキ組成物は、十分なコントラストで印刷することができ、しかも溶剤及び／又は加熱によって消色可能なので紙の再利用を可能とすることができるというものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記公開公報の開示にならってロイコ染料、顔色剤、消色剤を含むマイクロカプセル、又は、ロイコ染料、顔色剤、消色剤、樹脂を含む微粉体をそのまま着色剤として、筆記具用インキに用いると、①経時的に着色剤が沈降すること、②筆記線の濃度が極めて低いことの2つの問題が生じる。

【0005】そこで、本発明は、上記の社会的要望並びに従来技術の種々の問題点に鑑み開発されたもので、溶剤及び／又は加熱によって筆記線を容易に消色することができるインキを提供し、大きなコストを掛けることなく、紙の再使用又は再利用を可能にすることを目的としている。又、上記の目的のために、溶剤及び／又は加熱によって筆記線を容易に消色できるインキを用いた筆記具を提供することを目的とする。特に、そのためにロイコ染料、顔色剤、消色剤を含むマイクロカプセル又はロイコ染料、顔色剤、消色剤、樹脂を含む微粉体を着色剤とし、水性インキ中に安定に分散させることによってボールペン等の筆記具に使用するのに充分に筆記線が濃く、かつ、分散状態の経時安定性にすぐれた水性インキを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ロイコ染料、顔色剤及び消色剤を含むマイクロカプセル又はロイコ染

(3)

特開2001-247807

3

料、顔色剤、消色剤及び樹脂を含む微粉体を着色剤とし、これを水に分散し、筆記具用インキとしたときに、特に、インキ粘度が $20 \sim 300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （温度 25°C 、剪断速度 150 s^{-1} ）で、非ニュートン粘性指数が $0.10 \sim 0.65$ であれば、経時的な着色剤の沈降を抑制するとともに濃い筆記線を与えるのに極めて有効であることを発見して本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、

(1) ロイコ染料、顔色剤及び消色剤を含むマイクロカプセル又はロイコ染料、顔色剤、消色剤及び樹脂を含む微粉体と水とゲル化剤とを少なくとも含み、温度 25°C における剪断速度 150 s^{-1} 時のインキ粘度が $20 \sim 300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは、 $50 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ で、非ニュートン粘性指数 $0.10 \sim 0.65$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.4$ であることを特徴とする水性ボールペン用インキ組成物、ただし該非ニュートン粘性指数は、

$$\eta = k D^{1-n} \quad (1 > n > 0)$$

で示される粘性式中の n を示す〔式中の η は粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）、 D は剪断速度（ s^{-1} ）、 k は非ニュートン粘性係数を示す〕。

(2) 顔色剤がヒドロキシアセトフェノン系、ヒドロキシベンゾフェノン系、没食子酸エステル系、ベンゼントリオール系、ベンゼンジオール系、ビスフェノール系、トリフェノール系及びクレゾール系からなる群から選択される少なくとも1種である上記(1)に記載された水性ボールペン用インキ組成物、

【0008】(3) 消色剤が胆汁酸、胆汁酸エステル、ステロイド系化合物及びでんぷんからなる群から選択される少なくとも1種である上記(1)又は(2)に記載された水性ボールペン用インキ組成物、

(4) マイクロカプセル又は微粉体の平均粒径が $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である上記(1)～(3)のいずれかに記載された水性ボールペン用インキ組成物、

(5) ロイコ染料と顔色剤のモル比が、 $1:1 \sim 1:3$ である上記(1)～(4)のいずれかに記載された水性ボールペン用インキ組成物、

(6) 顔色剤と消色剤の質量比又はモル比が、 $1:5 \sim 1:20$ である上記(1)～(5)のいずれかに記載された水性ボールペン用インキ組成物及び

(7) マイクロカプセル又は微粉体の配合量がインキ組成物質量に基づいて $5 \sim 35\%$ である上記(1)～

(6)のいずれかに記載された水性ボールペン用インキ組成物、を提供するものである。

【0009】

〔発明の実施の形態〕本発明において、上記の着色剤の沈降を抑制するためには、マイクロカプセル、又は微粉体の粒径を小さくするとともに、インキ自体の粘度を増加し、インキの流動性を抑制することによって、着色剤の沈降が抑制できる。又、筆記線の濃度を使用するに充

4

分な濃度として確保するためには、マイクロカプセル又は微粉体からなる着色剤が高い濃度を示し、紙の再利用又は再利用を容易に行うためには着色剤が良好な消色性能を兼ね備えていなければならない。そのためには、ロイコ染料、顔色剤、消色剤の種類及びそれらの比率を最適に選択しなければならない。本発明においてマイクロカプセル化は、常法であるコアセルベーション法に従って行うことができる。すなわち、ロイコ染料、顔色剤及び消色剤を溶解して混合した後、徐々に冷却して固形物を得る。ボールミルを用いて、この固形物をアラビアゴム水溶液中で微粉碎して分散させ、次いでゼラチン水溶液、酢酸水溶液、ホルマリンを添加し、 pH を調整する。この液を冷却し、室温に放置してマイクロカプセルを生成させる。

【0010】ここで、着色剤として用いるマイクロカプセル又は微粉体の平均粒径は $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、特に $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ とするのが好ましく、また、筆記線の濃度を使用するに充分な濃度として確保するために、使用する着色剤は濃度の高いものが望ましくかつ紙の再利用を促進するためには着色剤が容易に消色されることが望ましい。そのためにはロイコ染料と顔色剤のモル比は、 $1:1 \sim 1:3$ 、特に $1:1.5 \sim 1:2$ であるのが最適であり、また顔色剤と消色剤の質量比又はモル比が、 $1:5 \sim 1:20$ 、特に $1:5 \sim 1:10$ であるのが最適である事を見いだした。上記の様な方法で、着色剤の沈降の抑制、並びに、使用するに充分な筆記線の濃度、及び、高い消色性能が確保できることを見だし、本発明に到達したものである。

【0011】本発明で使用するロイコ染料としては、トリフェニルメタンフタリド系、スピロピラン系、ジフェニルメタン系、フルオラン系、ローダミンラクタム系等の分子内にラクトン環を有する化合物であり、それらのうち1種または2種以上を混合して使用できる。また、ロイコ染料の対となりロイコ染料を発色させる顔色剤としては、ヒドロキシアセトフェノン系、ヒドロキシベンゾフェノン系、没食子酸エステル系、ベンゼントリオール系、ベンゼンジオール系、ビスフェノール系、トリフェノール系又はクレゾール系の化合物であり、それらのうち1種または2種以上を混合して使用できる。

【0012】ゲル化剤としては、キサンタンガム、ウエランガム、グアーガム、ローカストビーンガム及びその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸アルキルエステル、寒天やカラゲニン等の海藻より抽出されるゲル化能を有する炭水化物、架橋型アクリル酸重合体等であり、それらのうち1種または2種以上を混合して使用できる。更に、ロイコ染料から切り離された顔色剤と結びつくことによって見かけ上消色させる消色剤としては、消色性能及び消色状態の経時安定性の高いものが望ましく、胆汁酸、胆汁酸エステル、ステロイド系化合物又はでんぷんの1種以上を用いることが極めて有効で

(4)

特開2001-247807

5

あることを発見した。ここで言う、胆汁酸とはコール酸、ヒドロキシコール酸、リトコール酸、デオキシコール酸等のコラン酸を母体とするステロイドのヒドロキシ酸であり、胆汁酸エステルとは、上記胆汁酸のエステル化合物である。

【0013】本発明において用いられるロイコ染料のうち、特に好ましい染料は、鋭意研究の結果、黒色を呈するPSD-184が有効であることが見出されているが、その他の色を呈するロイコ染料、及び、そのほかの構造を有するロイコ染料であっても何ら制限無しに用いることができる。また、本発明において用いられる樹脂は発色、消色を妨げないものが望ましくポリスチレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、スチレン-アクリル系共重合体などが挙げられる。

【0014】本発明に係る筆記具用水性インキ組成物は、上記のようにロイコ染料、顔色剤及び消色剤、必要に応じて樹脂から構成されるマイクロカプセル又は微粉体からなる着色剤の水分散体であって筆記後に消色を可能とするものである。すなわち、本発明における、作用効果の発現のメカニズムは、予めロイコ染料と顔色剤を化学的に結合させた状態、つまり発色状態にある着色剤をインキとして用い、消色時には、溶剤の蒸発又は加熱による着色剤の凝集融状態における、凝液相反反応によって、ロイコ染料と顔色剤の化学結合が切れ、着色剤中に含有させておいた消色剤と顔色剤が新たに強い化学結合を形成することによって、再発色することなく、筆記線を消色することが可能となり、目的を達成することができる。

【0015】本発明のインキ組成物は、ロイコ染料、顔色剤、消色剤を含むマイクロカプセル、又はロイコ染料、顔色剤、消色剤、樹脂を含む微粉体を着色剤として用いることを特徴としたものであるが、インキ組成物中のロイコ染料と顔色剤のモル比、及び顔色剤と消色剤の質

(実施例1)

(質量部)

ロイコ染料	PSD-184 (日本曹達株式会社製、商品名)	2.5
顔色剤	3,5-ジヒドロアセトフェノン	1.5
消色剤	馬鈴薯でんぷん	15.0
樹脂	ポリスチレン	

(三洋化成工業株式会社、商品名、SB-130) 40.0

(ロイコ染料：顔色剤=1:2 (モル比)、顔色剤：消色剤=1:10 (質

量比))

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。

【0018】この顔料をジェットミルで粉砕し、分級に※

* 量比又はモル比における量論的な相対性は必ずしも明らかではないが、概ね下記の様に推測される。即ち、ロイコ染料に対して顔色剤のモル比が1未満では、ロイコ染料の完全発色が化学量論的に不可能であり、使用するに充分な筆記線の濃度を確保することができない。一方、モル比が3を超えると筆記線の濃度はそれほど上昇せず、むしろ消色性能の低下及び消色後の再発色が起こる等の弊害が生ずるので好ましくない。又、消色剤として、胆汁酸、胆汁酸エステル、ステロイド化合物又はでんぷんを用いているが、でんぷんは分子量を特定することが困難なので、でんぷんは顔色剤との質量比として用い、分子量が特定できるものについてはモル比を用いた。顔色剤に対して消色剤の質量比又はモル比が5未満では、筆記線の消色が不完全である場合があり、又、消色後の再発色が起こることがある。一方、質量比又はモル比が20を超えると、消色性能がそれほど上昇せず、むしろ着色剤における発色成分(ロイコ染料と顔色剤)が相対的に低くなるため、使用するに充分な筆記線の濃度を確保することができなくなるといった弊害が生ずるので好ましくない。

【0018】インキの材料として通常用いられる防錆剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、保湿剤、潤滑剤、増粘剤、分散安定剤、固着樹脂及び、分散樹脂等も必要に応じて用いることができる。しかしながら、発色及び消色を妨げてはならないので、pHはアルカリ性を呈するように調節しなければならない。その他の添加剤についても何ら制約するものではないが、発明の目的に鑑み、インキの発色及び消色を妨げるものであってはならない。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、それにより本発明を限定するものではない。

※より分けられた5~10μmの微粉体顔料を用いて、以下の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し黒色インキを得た。

(質量%)

黒色微粉体	15.0
デルトップ (武田製薬株式会社製、商品名)	0.3
エマルゲン707 (花王株式会社製、商品名)	0.8
プロピレングリコール	10.0
ベンゾトリアゾール	0.2

(5)

特開2001-247807

7	8
オレイン酸カリウム	0.5
キサンタンガム	0.6
アンモニア水	0.8
イオン交換水	71.8

上記水性黒色インキ組成物の粘度は119 mPa・s * 28であった。
(25℃)、pH9.4、非ニュートン粘性指数は0. * 【0019】

(実施例2)

(質量部)

ロイコ染料	PSD-184	2.5
顔色剤	2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン	2.3
消色剤	コール酸	20.2
樹脂	ポリスチレン	

(三洋化成工業株式会社製、商品名ST-120) 50.0

[ロイコ染料：顔色剤：消色剤=1：2：10（モル比）]

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状 ※より分けられた5～10μmの微粉体顔料を用いて、以
の顔料を得た。下の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し黒色インキを得

【0020】この顔料をジェットミルで粉碎し、分級に※ た。

(質量%)

黒色微粉体	15.0
デルトップ	0.3
エマルゲン707	0.8
グリセリン	15.0
ベンゾトリアゾール	0.2
オレイン酸カリウム	0.5
ハイビスワコー104 (和光純薬株式会社製、商品名)	0.4
アンモニア水	0.3
イオン交換水	67.5

上記水性黒色インキ組成物の粘度は240 mPa・s ★53であった。
(25℃)、pH8.0、非ニュートン粘性指数は0. ★ 【0021】

(実施例3)

(質量部)

ロイコ染料	クリスタルバイオレットラクトン	2.1
顔色剤	没色子酸エチル	2.0
消色剤	コール酸メチル	21.4
樹脂	ポリスチレン (三洋化成工業株式会社、SB-130)	50.0

[ロイコ染料：顔色剤：消色剤=1：2：10（モル比）]

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状 ☆用いて攪拌混合し青色インキを得た。得られた水性青色
の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級 インキ組成物の粘度は125 mPa・s (25℃)、p
により5～10μmの微粉体を得た。得られた顔料を用 H9.3、非ニュートン粘性指数は0.27であった。
いて青色微粉体以外は実施例1と同様の組成で攪拌機を☆ 【0022】

(実施例4)

(質量部)

ロイコ染料	PSD-V (日本曹達株式会社製、商品名)	2.0
顔色剤	4-((4-ヒドロキシフェニル)メチル)-1,2,3-ベンゼン ンゼントリオール	1.1
消色剤	コール酸	19.4
樹脂	ポリスチレン (三洋化成工業株式会社、ST-120)	45.0

[ロイコ染料：顔色剤：消色剤=1：1：10（モル比）]

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状 より1～5μmの赤色微粉体を得た。得られた微粉体を
の顔料を得た。用いて、以下の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し赤色イ

【0023】この顔料をジェットミルで粉碎し、分級に 50 ンキを得た。

(6)

特開2001-247807

9

10

(質量%)

赤色微粉体	15.0
デルトップ	0.3
エマルゲン707	1.0
グリセリン	12.0
ベンゾトリアゾール	0.2
オレイン酸カリウム	0.5
ハイビスワコー104	0.2
アンモニア水	0.3
イオン交換水	70.5

上記水性赤色インキ組成物の粘度は182 mPa・s * 61であった。
(25℃)、pH 8.1、非ニュートン粘性指数は0. * 【0024】

(実施例5)

(質量部)

ロイコ染料	PSD-V	2.0
顔色剤	メチレントリス-p-クレゾール	1.7
消色剤	馬鈴薯でんぷん	17.0
樹脂	スチレン-アクリル共重合体(三洋化成工業株式会社製、 商品名TB-1000F)	45.0

〔ロイコ染料：顔色剤=1：1(モル比)、顔色剤：消色剤=1：10(質

量比)〕

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級により5~10 μmの赤色微粉体を得た。得られた顔料を用いて赤色微粉体以外は実施例1と同様の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し赤色インキを得た。得られた水性※

※赤色インキ組成物の粘度は129 mPa・s (25℃)、pH 9.2、非ニュートン粘性指数は0.24であった。【0025】

(実施例6)

(質量部)

ロイコ染料	PSD-V	2.0
顔色剤	メチレントリス-p-クレゾール	1.7
消色剤	ブレイグネノロン	17.0

〔ロイコ染料：顔色剤=1：1(モル比)、顔色剤：消色剤=1：10(質

量比)〕

を溶融して混合した後、ゆっくりと冷却して赤色固形物を得た。ボールミルを用いて、この固形物をアラビアゴム8質量%水溶液中で10 μmオーダーまで粉碎して分散させた。次に、40℃でゼラチン水溶液を混合し、1時間攪拌した後、水を滴下し、攪拌して希釈した。続いて、10質量%酢酸水溶液を添加して液のpHを3.9★

★に調整し、更に3.7%ホルマリンを添加して液のpHを7.0に調整した。この液を5℃に冷却し室温で3日間放置した後、遠心分離器で液中に生成したマイクロカプセルを分離して赤色用マイクロカプセルを調製した。【0026】得られたマイクロカプセルを用いて、以下の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し赤色インキを得た。

(質量%)

赤色マイクロカプセル	15.0
デルトップ	0.3
エマルゲン707	1.0
グリセリン	12.0
ベンゾトリアゾール	0.2
オレイン酸カリウム	0.5
キサンタンガム	0.4
アンモニア水	0.3
イオン交換水	70.3

上記水性赤色インキ組成物の粘度は85 mPa・s (25℃)、pH 8.1、非ニュートン粘性指数は0.18★ 【0027】

(比較例1)

(質量部)

(7)

特開2001-247807

11	12
ロイコ染料 PSD-184	2.5
顔色剤 2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン	2.3
消色剤 馬鈴薯でんぷん	2.3
樹脂 ポリスチレン (三洋化成工業株式会社, ST-120)	40.0

〔ロイコ染料：顔色剤＝1：2（モル比）、顔色剤：消色剤＝1：1（質量比）〕

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。 *より分けられた5～10μmの微粉体顔料を用いて、以下の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し黒色インキを得

【0028】この顔料をジェットミルで粉碎し、分級に*10 た。

	(質量%)
黒色微粉体	15.0
デルトップ	0.3
エマルゲン707	0.8
プロピレングリコール	10.0
ベンゾトリアゾール	0.2
オレイン酸カリウム	0.5
キサンタンガム	0.8
アンモニア水	0.8
イオン交換水	71.8

上記水性黒色インキ組成物の粘度は165mPa・s ※30であった。

(25℃)、pH9.2、非ニュートン粘性指数は0. ※ 【0028】

(比較例2)

ロイコ染料	クリスタルバイオレットラクトン	2.0
顔色剤	メチレンテトラキス-p-クレゾール	4.8
消色剤	馬鈴薯でんぷん	22.9
樹脂	ポリスチレン (三洋化成工業株式会社, SB-130)	50.0

〔ロイコ染料：顔色剤＝1：2（モル比）、顔色剤：消色剤＝1：5（質量比）〕

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級 *色が薄く、充分な濃度が得られなかった。

により5～10μmの微粉体を得た。得られた顔料は発★

(比較例3)

ロイコ染料	クリスタルバイオレットラクトン	2.0
顔色剤	2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン	2.2
消色剤	酢酸コルチゾン	38.5
樹脂	ポリスチレン (三洋化成工業株式会社, ST-120)	50.0

〔ロイコ染料：顔色剤：消色剤＝1：2：20（モル比）〕

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級 ☆用いて攪拌混合し青色インキを得た。得られた水性青色

により5～10μmの微粉体を得た。得られた顔料を用 H9.1、非ニュートン粘性指数は0.28であった。

いて青色微粉体以外は実施例1と同様の組成で攪拌機を★ 【0031】

(比較例4)

ロイコ染料	PSD-V	2.0
顔色剤	3, 5-ジヒドロアセトフェノン	1.5
消色剤	馬鈴薯でんぷん	15.0
樹脂	ポリスチレン (三洋化成工業株式会社, ST-120)	50.0

(8)

特開2001-247807

13

14

〔ロイコ染料：顔色剤=1：2（モル比）、顔色剤：消色剤=1：10（質

量比）〕

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。

〔0032〕この顔料をジェットミルで粉碎し、分級に*

*より5～10 μ mの微粉体を得た。得られた微粉体を用いて、以下の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し赤色インキを得た。

	(質量%)
赤色微粉体	10.0
デルトップ	0.3
エマルゲン707	1.0
グリセリン	10.0
ベンゾトリアゾール	0.2
オレイン酸カリウム	0.5
キサントガム	0.15
アンモニア水	0.3
イオン交換水	77.55

上記水性赤色インキ組成物の粘度は15mPa・s（25℃）、pH8.1、非ニュートン粘性指数は0.27※

〔0033〕

(比較例5)

	(質量部)
ロイコ染料	クリスタルバイオレットラクトン 2.1
顔色剤	没色子酸エチル 2.0
消色剤	コール酸メチル 21.4
樹脂	ポリスチレン（三洋化成工業株式会社、ST-120） 50.0

〔ロイコ染料：顔色剤：消色剤=1：2：10（モル比）〕

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。

〔0034〕この顔料をジェットミルで粉碎し、分級に★

★より5～10 μ mの微粉体を得た。得られた微粉体を用いて、以下の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し青色インキを得た。

	(質量%)
青色微粉体	15.0
デルトップ	0.3
エマルゲン707	1.0
グリセリン	12.0
ベンゾトリアゾール	0.2
オレイン酸カリウム	0.5
キサントガム	1.0
アンモニア水	0.3
イオン交換水	69.7

上記水性青色インキ組成物の粘度は392mPa・s（25℃）、pH8.0、非ニュートン粘性指数は0.☆

〔0035〕

(実施例6)

	(質量部)
ロイコ染料	PSD-184 2.5
顔色剤	2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン 2.3
消色剤	馬鈴薯でんぷん 69.0
樹脂	ポリスチレン（三洋化成工業株式会社、SB-130） 55.0

〔ロイコ染料：顔色剤=1：2（モル比）、顔色剤：消色剤=1：30（質

量比）〕

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級により分けられた5～10 μ mの微粉体顔料を用いて顔

料以外は実施例1と同様の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し、黒色インキを得た。上記水性黒色インキ組成物の粘度は132mPa・s（25℃）、pH9.0、非ニ

(9)

特開2001-247807

15

16

ニュートン粘性指数は0.25であった。

* * [0036]

(比較例6)

(質量部)

ロイコ染料 クリスタルバイオレットラクトン
 顔色剤 没色子酸エチル
 消色剤 コール酸
 樹脂 ポリスチレン (三洋化成工業株式会社, SB-130)

2.1
 9.5
 98.4
 80.0

(ロイコ染料:顔色剤:消色剤=1:10:50 (モル比))

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状 ※混合し、青色インキを得た。上記水性青色インキ組成物の
 の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級 10 の粘度は132mPa・s (25℃)、pH9.1、非
 により分けられた5~10μmの微粉体顔料を用いて、 ニュートン粘性指数は0.26であった。
 顔料以外は実施例1と同様の組成で攪拌機を用いて攪拌※ [0037]

(実施例7)

(質量部)

ロイコ染料 クリスタルバイオレットラクトン
 顔色剤 没色子酸エチル
 消色剤 コール酸
 樹脂 ポリスチレン (三洋化成工業株式会社, ST-120)

2.0
 0.5
 10.3
 40.0

(ロイコ染料:顔色剤:消色剤=2:1:20 (モル比))

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状 20★混合し、青色インキを得た。上記水性青色インキ組成物の
 の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級 20★の粘度は285mPa・s (25℃)、pH8.3、非
 により分けられた5~10μmの微粉体顔料を用いて顔 ニュートン粘性指数は0.49であった。
 料以外は実施例2と同様の組成で攪拌機を用いて攪拌混★ [0038]

(比較例7)

(質量部)

ロイコ染料 PSD-184
 顔色剤 2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン
 消色剤 馬鈴薯でんぷん
 樹脂 ポリスチレン (三洋化成工業株式会社, ST-120)

2.5
 2.3
 69.0
 55.0

(ロイコ染料:顔色剤=1:2 (モル比)、顔色剤:消色剤=1:30 (質量比))

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状 ☆混合し、黒色インキを得た。上記水性黒色インキ組成物の
 の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級 ☆の粘度は133mPa・s (25℃)、pH9.3、非
 により分けられた20~30μmの微粉体顔料を用いて ニュートン粘性指数は0.30であった。
 顔料以外は実施例1と同様の組成で攪拌機を用いて攪拌☆ [0039]

(実施例8)

(質量部)

ロイコ染料 PSD-184
 顔色剤 4-(4-ヒドロキシフェニル)メチル-1,2,3-ベンゼン
 消色剤 コール酸
 樹脂 ポリスチレン (三洋化成工業株式会社, ST-120)

2.0
 1.2
 1.1
 19.4
 45.0

(ロイコ染料:顔色剤:消色剤=1:1:10 (モル比))

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状 ◆混合し、赤色インキを得た。上記水性赤色インキ組成物の
 の顔料を得た。この顔料をジェットミルで粉碎し、分級 ◆の粘度は124mPa・s (25℃)、pH9.3、非
 により分けられた0.1μm未満の微粉体顔料を用いて ニュートン粘性指数は0.24であった。
 顔料以外は実施例1と同様の組成で攪拌機を用いて攪拌◆ [0040]

(比較例8)

(質量部)

ロイコ染料 PSD-184
 顔色剤 3,5-ジヒドロアセトフェノン

2.5
 1.5

(10)

特開2001-247807

17	18
消色剤	馬鈴薯でんぷん
樹脂	ポリスチレン（三洋化成工業株式会社、SB-130）
	15.0
	40.0

〔ロイコ染料：顔色剤＝1：2（モル比）、顔色剤：消色剤＝1：10（質量比）〕

をニーダーを用いて、加熱混合し、発色した状態の塊状の顔料を得た。

〔0041〕この顔料をジェットミルで粉碎し、分級に木

*より分けられた5～10μmの微粉体顔料を用いて、以下の組成で攪拌機を用いて攪拌混合し黒色インキを得た。

	(質量%)
黒色微粉体	15.0
デルトップ	0.3
エマルゲン707	0.8
プロピレングリコール	10.0
ベンゾトリアゾール	0.2
オレイン酸カリウム	0.5
ポリビニルアルコール	4.0
アンモニア水	0.8
イオン交換水	68.4

上記水性黒色インキ組成物の粘度は80mPa・s（25℃）、pH9.1、非ニュートン粘性指数は0.90であった。

〔0042〕（試験方法）上記実施例1～9及び比較例1～8の各インキを、市販されている通常の水性ジェル式ボールペン（ゼブラBW-100-商品名、ステンレスチップボール径0.7mm）と同様に、ポリプロピレン製チューブにインキを充填した後、チップを嵌着し、尾部よりインキ追随体を適量注入し、追心機により200Gにて脱泡しボールペンを作成した。

① 筆記線の濃度試験

複数本の前記ボールペンにより、コピー用紙に筆記し、筆記線の濃度が使用に充分なものか観測した。

② 溶剤による消色試験

前記ボールペンを用いてレポート用紙に筆記した筆記線

上に、メチルエチルケトンを数滴垂らし、滴下した箇所の筆記線が消色されるかどうかを観測した。又、溶剤が乾燥した後、再発色するかどうかを確認した。

〔0043〕③ 加熱による消色試験

前記ボールペンを用いてレポート用紙に筆記した筆記線上に、約200℃に加熱した電気アイロンを5秒間押し当て、筆記線が消色されるかどうかを観測した。又、紙を冷却した後、再発色するかどうかを確認した。

④ インキ中の着色剤の沈降試験

インキを試験管に入れ追心器を用いて400G、15分間追心分離を行い着色剤が沈降していないかを確認した。

〔0044〕（試験結果）試験結果を表1に示す。

〔0045〕

〔表1〕

(11)

特開2001-247807

19

20

表1 試験結果

	筆記線の濃度 ^{*)}	溶剤による消色		加熱による消色		沈降の有無
		消色性 ^{*)}	再発色性	消色性 ^{*)}	再発色性	
実施例1	○	○	なし	○	なし	なし
実施例2	○	○	なし	○	なし	なし
実施例3	○	○	なし	○	なし	なし
実施例4	○	○	なし	○	なし	なし
実施例5	○	○	なし	○	なし	なし
実施例6	△	○	なし	○	なし	なし
実施例7	△	○	なし	○	なし	なし
実施例8	△	○	なし	○	なし	なし
実施例9	○	○	なし	○	なし	なし
比較例1	○	△	あり	△	あり	なし
比較例2	×	—	—	—	—	—
比較例3	○	×	—	×	—	なし
比較例4	○	○	なし	○	なし	あり
比較例5	—	—	—	—	—	なし
比較例6	○	△	あり	△	あり	なし
比較例7	—	—	—	—	—	なし
比較例8	○	○	なし	○	なし	あり

*) ○: 十分に濃い △: 目視可能なほど消色された
 △: 濃い △: 消色されたが、目視で確認できる
 ×: 薄い ×: 消色されず
 —: 筆記不能 —: 発光せず

【0046】表1の試験結果から明らかなように、比較例1は、消色剤の含有量が少ないために溶剤及び加熱による消色ともに、消色性が悪く、かつ、再発色してしまった。比較例2は、顔色剤の選択が悪いため、ロイコ染料と顔色剤の相互作用が弱く、着色剤の濃度を十分に確保することができなかった。比較例3は、消色剤の選択が悪いため、溶剤、加熱ともに筆記線を消色することができなかった。比較例4は、インキ組成物の粘度が低いために、顔料が沈降してしまった。比較例5は、インキ組成物の粘度が高いために、インキの供給量が不足し、筆記不能であった。比較例6は、顔色剤の含有量が多いため、溶剤及び加熱による消色ともに、消色性が悪く、かつ、再発色してしまった。比較例7は、顔料微粒子の粒径が大きいために、インキ中で顔料が詰まってしまうばかりか、粒径が大きいためにペン先で顔料が詰まってしまい筆記不能であった。比較例8は、静止状態での粘度が充分でないために、顔料が沈降してしまった。しかし、実施例1～9においては、一部筆記線が薄かったものもあったが描線として認識するには充分であり、溶剤、加熱ともに再発色することなく、目視可能なほど筆記線が消色されており、発明の効果が実証され

た。

【0047】

【発明の効果】ロイコ染料、顔色剤、消色剤を少なくとも含むマイクロカプセル、又は、ロイコ染料、顔色剤、消色剤、樹脂を含む微粉体と、水と、ゲル化剤とを少なくとも含む水性ボールペン用インキ組成物において、顔色剤がヒドロキシアセトフェノン系、ヒドロキシベンゾフェノン系、没食子酸エステル系、ベンゼントリオール系、ベンゼンジオール系、ビスフェノール系、トリフェノール系、又は、クレゾール系であり、かつ、ロイコ染料と顔色剤のモル比が、1:1～1:3であるインキ組成物であり、また、消色剤が胆汁酸、胆汁酸エステル、ステロイド系化合物又はでんぷんであり、かつ、顔色剤と消色剤の質量比又はモル比が、1:5～1:20であるインキ組成物において、温度25℃における剪断速度150 s⁻¹時のインキ粘度が20～300 mPa・sで、非ニュートン粘性指数0.10～0.85とする、着色剤が沈降することなく、使用するに充分な筆記線の濃度を確保でき、かつ再発色することなく良好な消色性能を示すインキ組成物を得ることができる。

(12)

特開2001-247807

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 成男

東京都新宿区東五軒町2番9号 ゼブラ株
式会社内

(72)発明者 伊藤 浩一

東京都新宿区東五軒町2番9号 ゼブラ株
式会社内

Fターム(参考) 4J039 BC07 BC16 BC29 BE02 BE06
BE08 CA11

Dialog Results

POWERED BY Dialog

Ink compsn. removed with alkali or heat - is prepd. by addn. of dye and thiourea dioxide to an aq. medium
Patent Assignee: ALPS ELECTRIC CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 60190479	A	19850927	JP 8446189	A	19840310	198545	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 8446189 A (19840310)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 60190479	A		4		

Abstract:

JP 60190479 A

The ink compsn. which can be erased under the action of alkali and/or heat, is prepd. by adding a dye and thiourea dioxide to an aq. medium such as water.

The dye is at least selected from one azo, or methine and triphenyl type basic dyes and it is used in a concn. of 0.1-10%. The azo dyes are e.g. C.I. Basic Yellow-36, C.I. Basic Blue-65 and C.I. Basic Blue-66. The methine dyes are e.g. C.I. Basic Yellow-14 and C.I. Basic Violet-21. The triphenyl dyes are e.g. Malachite Green, Crystal Violet and Methyl Violet. The thiourea dioxide is used in an amt. to liberate sulphinic acid sufficient to erase the dye. The ink compsn. may contain (poly)alkylene glycol, polyhydric alcohol, volatile solvent such as methanol, etc.

0/1

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4453373

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.